

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.


Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Title: Process for the production of chloroprene polymer mixtures

Patent Number:  US4443583

Publication date: 1984-04-17


Inventor(s): MUSCH RUEDIGER (DE); PAMPUS GOTTFRIED (DE); CASPER RUDOLF (DE); MUELLER PETER (DE); GOEBEL WILHELM (DE)




Applicant(s): BAYER AG (DE)

Application Number: US820386883 19820610

Priority Number(s): DE813123905 19810616

IPC Classification:

Requested Patent:  JP58005348

Equivalents:  DE3123905,  EP0067379,  JP1045496B, JP1563472C

Abstract

A process for the production of polychloroprene mixtures of sol and gel polymers in a ratio, by weight, of rom 1:4 to 9:1, the gel polymer being produced by radical emulsion polymerization from chloroprene in the presence of 4 to 10% by weight of water soluble disproportionated abietic acid, and the sol polymer being produced by radical emulsion polymerization of chloroprene in the presence of not more than 3.5% by weight of a water soluble disproportionated abietic acid with the polychloroprene mixture containing at most 3.8% of said acid.

- (12)【公報種別】特許公報 (B 2)
(11)【公告番号】特公平 1-45496
(24)(44)【公告日】平成 1 年 (1989) 10 月 3 日
(54)【発明の名称】クロロプレン重合体混合物の製造方法
(51)【国際特許分類第 5 版】

C08L 11/02 LBE

【全頁数】5

- (21)【出願番号】特願昭 57-99455
(22)【出願日】昭和 57 年 (1982) 6 月 11 日
(65)【公開番号】特開昭 58-5348
(43)【公開日】昭和 58 年 (1983) 1 月 12 日
(31)【優先権主張番号】813123905
(32)【優先日】昭和 56 年 (1981) 6 月 16 日
(33)【優先権主張国】(DE)

(71)【出願人】

【識別番号】000910

【氏名】バイエル AG

(72)【発明者】

【氏名】リュディガー ムツシュ

(72)【発明者】

【氏名】ゴットフリート パンプス

(72)【発明者】

【氏名】ルドルフ カスパー

(72)【発明者】

【氏名】ペーター ミュラー

(72)【発明者】

【氏名】ビルヘルム ゲーベル

(57)【要約】

〔目的〕特定の、クロロプレン系ゾル重合体とゲル重合体とを混合することにより、ゲル成分の老化がなく貯蔵安定性に優れ、作業性よく高品質のゴム製品を形成できる標記のラテックスを製造する。

〔構成〕クロロプレンと、その 1~4 モル%の 2 価アルコール-アクリル酸ジエステルとを、水溶性カルボン酸 (単量体に対して 4~10 重量%)、ナフタレンスルホン酸-ホルムアルデヒド縮合生成物、および水酸化カルシウムの存在下でラジカル乳化重合してゲル重合体を形成し、一方、クロロプレンを、カルボン酸の量を単量体当り 3.5 重量%以下とした以外は上記と同様に重合してゾル重合体を形成する。次に、上記のゾルとゲルとを重量比 1:4~9:1 の割合 (但し、カルボン酸含有量は全単量体当り 3.8 重量%以下) で配合して、クロロプレン重合体混合物 (ラテックス) とする。

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—5348

⑪ Int. Cl.³
C 08 L 11/00
C 08 F 2/22
136/18

識別記号

庁内整理番号
6516—4J
7102—4J
6516—4J

⑬ 公開 昭和58年(1983)1月12日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ クロロブレン重合体混合物の製造方法

⑮ 特 願 昭57—99455

⑯ 出 願 昭57(1982)6月11日

優先権主張 ⑰ 1981年6月16日 ⑱ 西ドイツ
(DE) ⑲ P3123905.6

⑳ 発 明 者 リュディガー・ムツシュ
ドイツ連邦共和国デー5060ベル
ギュツシユ—グラートバツハ2
アルテンベルガー—ドーム—シ
ユトラ—セ169

㉑ 発 明 者 ゴットフリート・パンプス
ドイツ連邦共和国デー5000ケル
ン80ハーネンベーク2

㉒ 発 明 者 ルドルフ・カスパー
ドイツ連邦共和国デー5090レー
フエルクーゼン1ザンクトロン
クベルターシュトラ—セ3

㉓ 発 明 者 ペーター・ミュラー
ドイツ連邦共和国デー5014ケル
ベン—アーホルンシュトラ—セ
2

㉔ 出 願 人 バイエル・アクチエンゲゼルシ
ヤフト
ドイツ連邦共和国レーフエルク
ーゼン(番地なし)

㉕ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

最終頁に続く

明 細 書

1 【発明の名称】

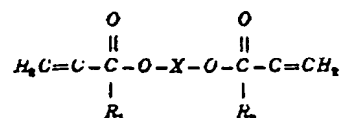
クロロブレン重合体混合物の製造方法

2 【特許請求の範囲】

1. 1:4~9:1の重量比のゾル及びゲル重合体のポリクロロブレン混合物の製造方法であつて、該ゲル重合体がクロロブレン及びクロロブレンのモル量を基にして1~4モル量の2価アルコールとアクリル酸のジエステルから、水溶性の飽和もしくは不飽和のモノカルボン酸の存在下で、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物の存在下で、そして水酸化カリウムの存在下で、ラジカル乳化重合により製造され、そしてゾル重合体がクロロブレンから水溶性の飽和もしくは不飽和のモノカルボン酸の存在下で、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物の存在下で、そして水酸化カリウムの存在下

で、ラジカル乳化重合により製造され、ここでゲル重合体の製造で使用する水溶性の飽和もしくは不飽和のモノカルボン酸の量は単量体の量を基にして4~10重量多であり、ゾル重合体の製造で使用する水溶性の飽和もしくは不飽和のモノカルボン酸の量は単量体の量を基にして3.5重量多を超えず、そしてポリクロロブレン混合物は全単量体を基にして多くとも3.8重量多の水溶性の飽和もしくは不飽和のモノカルボン酸を含有していることを特徴とする上記の方法。

2 ジエステルが下記的一般式



【式中、 R_1 及び R_2 は水素又は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ アルキルを表わし、そして X は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ アルキレンを表わす】

に相当する。特許請求の範囲第1項記載の方法。

2. ゲル重合体の製造では4.8〜6.0重量部の、そしてゾル重合体の製造では1.2〜3.4重量部の、水溶性の飽和もしくは不飽和のモノカルボン酸を使用する。特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 不均化アビエチン酸を水溶性の飽和もしくは不飽和のモノカルボン酸として使用する。特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 各場合とも全単量体を基にして、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物の量が0.8〜1.0重量多であり、そして水酸化カリウムの量が0.4〜1.0重量多である。特許請求の範囲第1項記載の方法。

6. 50多までのカリウムイオンを他のアルカリ金属イオンにより置換できる。特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 【発明の詳細な説明】

そのような製造方法はドイツ公告明細書1729107及び英国特許明細書1158970中に記されている。しかしながら、加工性における改良は多くの欠点、例えば貯蔵時のゲル含有ラテックスの劣悪な安定性、生ゴムの劣悪な粘度安定性及びゾル重合体のものより相当劣っている加硫物の引張り強度、を伴なつてのみ得られる。

ドイツ公告明細書2008673及び2341394は、諸性質におけるこの量しくはない劣化を避けるための種々の方法を提唱している。これらの方法は部分的にしか成功していない。特に、ラテックス、特にそのゲル成分の老化に関する生ゴムの粘度安定性及び加硫物の引張り強度の顕著な依存性を克服することは不可能であつた。

ゾル重合体との混合及び処置後に、原料物質及び加硫物の性質がポリクロロブレンラテックスの老化により大きく影響を受けられないような固体ゴム

特開昭58-5348 (2)

本発明は、安定な貯蔵可能なラテックス並びに原料物質及び加硫物の性質がラテックスの老化により大きく影響を受けられないような固体のゴムを製造するための、水性乳化液中での規定量の乳化剤の存在下におけるクロロブレンの無沈澱重合方法に関するものである。

ポリクロロブレンゴムの応用範囲を広げるためには、その加工性を改良することが必要である。加工性とは例えば押し出し時の高い射出能力、押し出し時の最少膨潤及び押し出し物の高い寸法安定性を包含するものであると理解すべきである。

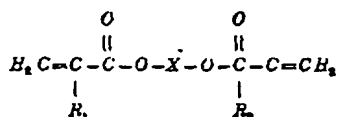
これらの性質を有するポリクロロブレンゴムは、ベンゼン可溶性ポリクロロブレンラテックス（ゾル重合体）及びゲル含有ポリクロロブレンラテックス（ゲル重合体）を混合し、そして生成した混合物を例えば低温凝固により処理して固体ゴムを生成することにより製造できる。

を与えることができる貯蔵可能な交叉結合されたポリクロロブレンラテックスを製造できることを今見出した。

従つて、本発明は1:4〜9:1の重量比のゾル及びゲル重合体のポリクロロブレン混合物の製造方法において、該ゲル重合体がクロロブレン及びクロロブレンのモル量を基にして1〜4モル部の2価アルコールとアクリル酸のソエステルから水溶性の飽和もしくは不飽和のモノカルボン酸の存在下で、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物の存在下で、そして水酸化カリウムの存在下で、ラジカル乳化重合により製造され、そしてゾル重合体がクロロブレンから水溶性の飽和もしくは不飽和のモノカルボン酸の存在下で、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物の存在下で、そして水酸化カリウムの存在下で、ラジカル乳化重合により製造され、

ここでゲル重合体の製造で使用する水溶性の飽和もしくは不飽和のモノカルボン酸の量は単量体の量に基づいて4〜10重量多であり、ゾル重合体の製造で使用する水溶性の飽和もしくは不飽和のモノカルボン酸の量は単量体の量に基づいて3.5重量多を超えず、そしてポリクロロアレン混合物は全単量体に基づいて多くとも3.8重量多の水溶性の飽和もしくは不飽和のモノカルボン酸を含有しているような方法に關するものである。

ジエステルは好適には下記一般式



〔式中、 R_1 及び R_2 は水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルを表わし、そして X は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキレンを表わす〕

に相当する。

二成分の重合は連続的に又はバッチ式に実施でき、連続的の重合が好適である。重合は例えばドイツ公告明細書1720107、2008673及び2650714中に記されている型の一般的方法により実施される。低温範囲による処置は例えばドイツ公告明細書1051806中に記されている方法により実施できる。

各場合とも全単量体に基づいて、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物の量は0.5〜1.0重量多であり、そして水酸化カリウムの量は0.4〜1.0重量多である。

カリウムイオンの50%を他のアルカリ金属イオンにより置換できる。

比較例1 (ゾル重合体)

水相W及び単量体相Mを最初に冷却可能な反応容器中加入え、そしてその後活性化相Aを連続的に加入した。

特開昭58-5348 (3)

ジエステルは好適には2〜2.5モル多の量で使用する。好適なジエステルはエチレングリコールジメタクリレートである。

使用される水溶性の飽和もしくは不飽和のモノカルボン酸は特に任意に例えばオレイン酸の如き脂肪酸と混合されていてもよい。不均化アビエチン酸である。

水溶性の飽和もしくは不飽和のモノカルボン酸は乳化剤として作用する。混合ロール上での望ましくない高い粘着性を避けるためにはポリクロロアレン混合物中では3.8重量多までの制限が必要である。乳化剤含有量がゲル重合体の製造中に特に高くそしてゾル重合体の製造中に相応して低いなら、この利点は特に明白となる。乳化剤は好適には、ゲル重合体の製造では4.5〜6.0重量多の量でそしてゾル重合体の製造では1.2〜3.4重量多の量で使用する。

単量体相M

クロロアレン	100.0g
γ-ブチルメルカプタン	0.22g

水相W

脱イオン化水	130.0g
不均化アビエチン酸のカリウム塩	3.5g
ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドの縮合生成物のカリウム塩	0.9g
水酸化カリウム	0.9g

活性化剤相A

3重量多ホルムアルデヒドスルフィド水相液 (連続的に添加)	2.5ml
-------------------------------	-------

反応は40℃の内部温度において容易に開始した。放出された重合熱は外部冷却により消散された。重合温度は+45℃に保たれていた。反応をフェノアゾンの添加により66%の単量体転化率において終了させた。残存単量体を重合体から

水蒸気蒸留により除去し、そして重合体ラテックスを10℃で貯蔵した。

比較例2（ゲル重合体）

下記の量を使用して工程を実施例1の如く行なつた。

単量体相 M

クロロブレン	9.60g
エチレングリコールジメタクリレート	4.0g
n-ドデシルメルカプタン	0.3g

水相 W

脱イオン化水	180.0g
不均化アビエチン酸のカリウム塩	2.2g
ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドの縮合生成物のカリウム塩	0.7g
水酸化カリウム	0.4g

活性化剤相 A

3重量%ホルムアルデヒドスルフィン酸水溶液（連続的に加えた）	2.5ml
--------------------------------	-------

実施例8及び9

ゲル及びゾル重合体ラテックスを実施例1及び2と同じ方法で異なる量の乳化剤の存在下で製造し、10日間貯蔵し、ゲル重合体ラテックスをゾル重合体ラテックスと40:60の重量比で混合し、そしてゴムを単離した。

実施例 不均化アビエチン酸の含有量、単量体の番号 量を逐にした重量%

	ゾル重合体	ゲル重合体	混合物
8	1.7	5.2	3.1
9	2.4	5.2	3.5

粘度安定性の測定

実施例番号	ML-4	ML-4(8日間/70℃)	ΔML
3	53	79	+26
4	51	73	+22
5	54	58	+4
6	51	56	+5
7	53	57	+4
8*	53	58	+5
9*	52	56	+4

特開昭58-5348 (4)

反応をフェノチアソンの添加により80%の単量体転化率において終了させた。残存単量体から水蒸気蒸留により除去した。重合体ラテックスを10℃において貯蔵した。

比較例3〜7（異なる量の乳化剤）

ゲル及びゾル重合体ラテックスを実施例1及び2と同じ方法で異なる量の乳化剤の存在下で製造し、10日間貯蔵し、ゲル重合体ラテックスをゾル重合体ラテックスと40:60の重量比で混合し、そしてゴムを単離した。

実施例 不均化アビエチン酸の含有量、単量体の番号 量を逐にした重量%

	ゾル重合体	ゲル重合体	混合物中の全含有量
3	3.5	2.2	3.0
4	3.5	3.5	3.5
5	3.5	5.2	4.2
6	3.5	7.0	4.9
7	5.2	5.2	5.2

*本発明に従う実施例

処理してゴムを生成した後に、試験試料のムーニー粘度を測定した(DIN53523)。

粘度安定性を測定するために、試験試料を70℃で3日間貯蔵し、そしてその粘度を再び測定した。生成物が安定であればあるほど、二回の測定間の粘度差(ΔML)は小さかつた。

混合ロール上の粘着性の測定/カレンジャー試験

本発明に従う重合体の混合ロール上の粘度減少を半実用試験により示す。下記の物質を研究室用試験機中で4時間にわたって最初に混合した：

重合体	100g
カーボンブラックN-472	30g
芳香族鉱油	15g
フェニル- α -ナフチルアミン	1g
ステアリン酸	0.5g
酸化マグネシウム	4g

酸化亜鉛

5 g

当量で約24時間貯蔵した後、混合物を混合ロール上で50～55℃に予備加熱し、そして次に三ローラー研究用カレンダー（ローラー長さ400mm、ローラー直径200mm）上で、第一及び第二ローラーの間では1:1.5:1のそして第二及び第三ローラーの間では1:1の摩撾比で延伸して0.5mmの厚さの帯を形成した。

粘着性の評価

- 1＝シートは粘着しない（早い方のローラーにより乗せられない）
 2＝シートはわずかに粘着する（早い方のローラーによりある程度乗せられる）
 3＝シートは粘着する（早い方のローラーにより乗せられる）
 4＝シートはしつかりと粘着する（剥離するのが難しい）

がわかる。過剰の乳化剤含有量（実施例5、6、7）は貯蔵時にゴムの安定性に好ましい影響を有するが、それは混合ロール上の粘着性に対して高い悪影響を有する。

加硫物試験

混合物の製造、加硫及び加硫物の試験をISO規定2475-1975（B）に従って行なつた。混合物を実験に製造する前に、1000gのポリクロロブレンを6分間索練し、ローラー間の隙間を直径が約12mmの球が製造されるような幅に調節した。索練後、800gのゴムを除去しそして少なくとも10分間、多くとも120分間貯蔵した。

混合ロール 200×330mm

温度 45-55℃

摩撾 1:1.4 (24:34U/m²)

混合の開始前に、30℃の温度に調節されてい

特開昭58-5348 (5)

5＝シートは非常にしつかりと粘着する（全く剥離できない）

設定 ローラーの温度（℃）

	1	2	3
A	35	40	50
B	40	45	55
C	42	52	60

下配の実施例
番号の集合体

設定	8	3	9	4	5	6	7
A	1-2	1-2	2	2	3-4	4	4
B	2	2	2	2	3-4	4	5
C	2-3	2-3	2-3	2-3	4	5	5

両方の表から、混合物の同じ全乳化剤含有量（実施例8及び3/9及び4）に関しては混合ロール上の粘着度は同一であるが貯蔵時の安定性は本発明に従う方法により顕著に改良できること

る混合ロールをゴムにより加熱して、処理温度範囲の指定下限とした。

試験混合物

成分

ポリクロロブレン	100.00g
ステアリン酸	0.50g
酸化マグネシウム	4.00g
フェニル-α-ナフチルアミン	2.00g
粘性カーボンブラック	30.00g
酸化亜鉛	5.00g
エチレンジオ尿素	0.50g
	142.00g

混合順序及び混合時間は指示されている如くであつた。15分間混合した後、粗製シートを反対方向に（左に3回そして右に3回）剪断し、そして次に2分間にわたって0.8mmの幅のローラー隙間を通して延伸して16分間の全混合時間を与

特開昭58-5348 (6)

い加減物強度を有していた。

えた。

混合物は加減前に少なくとも18時間(一夜)
貯蔵しなければならなかつた。

温 度 130℃

時 間 40分間

試験データを軟質ゴムに対する相当するDIN
規定に従つて測定した。DIN53504及び
ISO37-1976に従つて強度、破断時の伸
び及びモジュラスを測定するために4mmの厚さの
K₁標準板を使用した。

加減物の性質

右記の実施例
番号の重合体

番号の重合体	8	9	9	4	7
強度(MPa)	167	117	168	133	144

本発明に従つて製造された重合体(実施例8,
9)は比較例(3,4)に従つて製造された重合
体より、同一硫化剤含有量に対しては、顕著に高

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

代 理 人 弁理士 小田島 平 吉



第1頁の続き

④発 明 者 ビルヘルム・ゲーベル
ドイツ連邦共和国デー5090レー
フエルクーゼン1マックス・ベ
ックマン-シュトラッセ37